

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-035492

(43)Date of publication of application : 09.02.2001

(51)Int.CI.

H01M 4/58
C01G 53/00
H01M 4/02

(21)Application number : 11-208966

(71)Applicant : SEIMI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 23.07.1999

(72)Inventor : KAZUHARA MANABU
KIMURA TAKASHI

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material for lithium secondary battery and a method to manufacture the active material, assuring a high battery capacity, mean discharge voltage, charge-discharge cyclic durability, and the safety.

SOLUTION: A positive electrode active material for a lithium secondary battery is formed from a lithium-containing compound oxide expressed by LiNixCoyMzO_2 , where M is either of Al, Mn, Ti, Mg, Cr, and the conditions should be met that $0.95 \leq x+y+z \leq 1.05$, $0.5 \leq x \leq 0.9$, $0.05 \leq y \leq 0.3$, and $0 \leq z \leq 0.2$, wherein the half-value width of the diffraction peak at $2\theta=65 \pm 1^\circ$ in X-ray diffraction should range between 0.13° and 0.20° .

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-35492

(P2001-35492A)

(43)公開日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 01 M 4/58		H 01 M 4/58	4 G 0 4 8
C 01 G 53/00		C 01 G 53/00	A 5 H 0 0 3
H 01 M 4/02		H 01 M 4/02	C 5 H 0 1 4

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全8頁)

(21)出願番号 特願平11-208966

(22)出願日 平成11年7月23日(1999.7.23)

(71)出願人 000108030
セイミケミカル株式会社
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
(72)発明者 数原 学
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
セイミケミカル株式会社内
(72)発明者 木村 貴志
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
セイミケミカル株式会社内
(74)代理人 100090918
弁理士 泉名 謙治 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】電池容量、平均放電電圧、充放電サイクル耐久性及び安全性が高いリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法の提供。

【解決手段】 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (Mは、Al、Mn、Ti、Mg又はCr、 $0.95 \leq x+y+z \leq 1.05$ 、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$) を有し、X線回折の、 $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ の回折ピークの半値幅が、 $0.13 \sim 0.20^\circ$ のリチウム含有複合酸化物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （但し、Mは、Al、Mn、Ti、Mg及びCrから選ばれる少なくとも1種の元素、 $0.95 \leq x+y+z \leq 1.05$ 、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ ）で表され、且つ、CuK α 線を使用した粉末X線回折の、 $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ における（110）面に基づく回折ピークの半値幅が、 $0.13 \sim 0.20^\circ$ であるリチウム含有複合酸化物からなることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】一般式、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （但し、Mは、Al、Mn、Ti、Mg及びCrから選ばれる少なくとも1種の元素、 $0.95 \leq x+y+z \leq 1.05$ 、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ ）で表され、且つ、CuK α 線を使用した粉末X線回折の、 $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ における（110）面に基づく回折ピークの半値幅が、 $0.13 \sim 0.20^\circ$ であるリチウム含有複合酸化物からなるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法であって、ニッケルとコバルトを含む塩若しくは共沈物、又はニッケルとコバルトと元素Mを含む塩若しくは共沈物と、リチウム化合物との混合物、又はリチウム化合物と元素Mを含む化合物との混合物を、 $430 \sim 530^\circ\text{C}$ で前段焼成し、次いで、 $700 \sim 850^\circ\text{C}$ で後段焼成することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項3】前段焼成の降温速度が $200 \sim 600^\circ\text{C}/\text{時}$ である請求項2記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項4】後段焼成の降温速度が $100 \sim 500^\circ\text{C}/\text{時}$ である請求項2又は3記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項5】少なくとも後段焼成が、ローラーハースキルンにて行われる請求項2、3又は4記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム含有複合酸化物からなる新規リチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池、特にリチウム二次電池に対する期待が高まっている。リチウム二次電池用の正極活物質には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などのリチウムと遷移金属の複合酸化物が知られている。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のようにコバルトやニッケルを固溶させた岩塩層状複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池は、 $180 \sim 190 \text{ mAh/g}$ と比較的高い容量密度

を達成できるとともに $2.7 \sim 4.3 \text{ V}$ といった高い電圧域で良好な可逆性を示す。

【0003】特に最近では、高容量を発現できる材料として、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ に代表されるリチウムニッケルーコバルト複合酸化物の採用が始まっている。これらを正極活物質に用い、リチウムを吸蔵、放出することができる炭素材料等を負極活物質として使用することによる、高電圧、高エネルギー密度のリチウム二次電池の商品化が進められている。

【0004】従来、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のようにコバルトやニッケルを固溶させた岩塩層状複合酸化物の製造方法として、ニッケルーコバルト共沈物をリチウム化合物と混合し、静置炉で空気中、 920°C で3時間加熱する方法（特開平1-129364号公報）、ニッケルーコバルト共沈物をリチウム化合物と混合し、ロータリーキルンを用いて $330^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温し、予備焼成を行なった後、降温し、更に静置炉で酸素雰囲気下にて 750°C で4~20時間本焼成を行う方法（特開平1-111290号公報）、ニッケルーコバルト共沈物をリチウム化合物と混合し、静置炉にて 500°C で予備焼成を5時間行なった後、降温し、更に静置炉にて酸素雰囲気下で 720°C で10時間本焼成を行う方法（特開平10-214624号公報）等が提案されている。

【0005】しかし、ロータリーキルンを用いて予備焼成または本焼成を行う方法では、固体粉末をロータリーキルン内で流動させるためにロータリーキルンの摩耗により、内壁材料であるアルミナ等の不純物の混入が避けられないため、その焼成物を活物質に用いたリチウム二次電池の充放電サイクル耐久性が乏しい問題や、ロータリーキルンのアルミナ等の内壁材料の高温劣化等の問題がある。

【0006】また、静置炉で予備焼成または本焼成をおこなう場合、生産性向上のために1回に多量に焼成することを要する工業規模生産では固体粉末の昇温および降温時のロット内の温度バラツキが避けられないため、特性の良いリチウム含有複合酸化物が製造し難い問題や、温度バラツキを少なくするために、昇温又は降温速度を小さくする必要がある。その結果、昇温および降温時間が長くなり、著しく生産性が低下する問題がある。

【0007】また、ニッケル塩とコバルト塩のアルカリ共沈水酸化物と水酸化リチウムとを混合し熱処理して得られるX線回折における（003）面に基づく回折ピークの半値幅が $0.01 \sim 0.1^\circ$ のリチウム含有複合酸化物が、高容量かつ熱安定性に優れるとの提案もある（特開平9-129231号公報）。しかし、かかる公報記載の製造方法で得られ、且つ（003）面に基づく回折ピークの半値幅が上記範囲を有するリチウム含有複合酸化物であっても、容量、放電平均電圧、充放電サイクル耐久性および安全性は未だ不満足なものであった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来の方法で製造されたリチウム含有複合酸化物は、リチウム二次電池用の正極活物質としては、電池の初期容量、初期放電平均電圧、充放電サイクル耐久性、安全性および生産性において更なる改良を必要としていた。

【0009】本発明は、大きな電池容量を有し、放電平均電圧が高く、充放電サイクル耐久性に優れ、安全性の高い、リチウム含有複合酸化物からなる新規なリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、特定の一般式で表され、且つ、CuK α 線を使用した粉末X線回折の、 $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ における、(110)面に基づく回折ピークの半値幅が特定値を有するリチウム含有複合酸化物が、リチウム二次電池の正極活物質として、高い初期電池容量、高い放電平均電圧、優れた充放電サイクル耐久性および高い安全性のいずれも満足することを見出した。

【0011】かくして、本発明は、一般式、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （但し、Mは、Al、Mn、Ti、Mg及びCrから選ばれる少なくとも1種の元素、 $0.95 \leq x+y+z \leq 1.05$ 、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ ）で表され、且つ、CuK α 線を使用した粉末X線回折の、 $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ における(110)面に基づく回折ピークの半値幅が、 $0.13 \sim 0.20^\circ$ であるリチウム含有複合酸化物からなることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質にある。

【0012】以下に、本発明について更に詳細に説明する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明において、リチウム二次電池の正極活物質を構成するリチウム含有複合酸化物は、一般式、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ で表される。ここにおいて、Mは、Al、Mn、Ti、Cr及びMgから選ばれる少なくとも一種の元素である。x、y、zは、それぞれ、 $0.95 \leq x+y+z \leq 1.05$ 、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ を満足するように選ばれる。

【0014】上記において、 $z=0$ で、Mが含まれない場合でも、電池の初期容量は高く、充放電サイクル安定性も高い。 z が0でなく、MがAlの場合は、Mの無添加（ $z=0$ ）に較べ、電池の充放電サイクル安定性が更に高く、急速充放電における容量低下が少なく、発熱温度が高く、安全性が更に高い。 z が0でなく、MがMnの場合、Mの無添加に較べ、電池の発熱温度が高く、安全性が更に高い。更に、 z が0でなく、MがTi、Cr又はMgの場合、それらの無添加に較べ、電池の充放電サイクル安定性が高く、放電電圧も高い。特に、本発明

において、Mは、Al及びMnの少なくとも一種の元素が好ましい。

【0015】上記において、x、y、zについて、xが 0.5 未満であると、電池の初期容量が低下する。 0.9 を超えると、電池の熱安定性が低下したり、充放電サイクル耐久性が低下する。好ましくは、 $0.60 \leq x \leq 0.85$ である。yが 0.05 未満であると、電池の熱安定性が低下したり、充放電サイクル耐久性が低下するので好ましくない。 0.3 を超えると、電池の初期容量が低下する。好ましくは、 $0.10 \leq y \leq 0.20$ である。また、zは、添加元素にもよるが、好ましくは、 $0.005 \leq z \leq 0.10$ である。

【0016】また、本発明の正極活物質であるリチウム含有複合酸化物は、CuK α 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ における、(110)面に基づく回折ピークの半値幅が、 $0.13 \sim 0.20^\circ$ を有する。(110)面に基づく回折ピークの半値幅はリチウム含有複合酸化物の結晶子径を反映し、半値幅が大きいほど結晶子径は小さくなる関係にあると思われる。(110)面に基づく回折ピークの半値幅が 0.13° 未満であると、正極活物質として用いた電池の充放電サイクル耐久性、初期容量、平均放電電圧、あるいは安全性が低下する。また、(110)面に基づく回折ピークの半値幅が 0.20° を超えると、電池の初期容量、安全性が低下する。好ましい半値幅は、 $0.14 \sim 0.17^\circ$ である。

【0017】本発明における、上記特定の一般式及び特定のX線回折ピークの半値幅を有するリチウム含有複合酸化物は、以下のようにして製造するのが好ましい。即ち、ニッケルとコバルトを含む塩若しくは共沈物、又はニッケルとコバルトと元素Mを含む塩若しくは共沈物と、リチウム化合物との混合物、又はリチウム化合物と元素Mを含む化合物との混合物を、 $430 \sim 530^\circ\text{C}$ で前段焼成し、次いで、 $700 \sim 850^\circ\text{C}$ で後段焼成する。上記において、リチウム複合酸化物に元素Mが含まれない場合（ $z=0$ のとき）には、ニッケルとコバルトを含む塩若しくは共沈物とリチウム化合物との混合物が焼成される。

【0018】上記ニッケルとコバルトを含む塩若しくは共沈物、又はニッケルとコバルトと元素Mを含む塩若しくは共沈物では、ニッケルとコバルト、そして元素Mが含まれる場合は、ニッケルとコバルトと元素Mとが均一に分布しているのが好ましい。また、ニッケルとコバルトを含む塩及びニッケルとコバルトと元素Mを含む塩では、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、錯塩などが好ましく用いられる。

【0019】これらニッケルとコバルトを含む塩若しくは共沈物、又はニッケルとコバルトと元素Mを含む塩若しくは共沈物は、好ましくは、以下の方法により製造される。例えば、塩化ニッケル、塩化コバルト、及び元素

Mを含む場合には、元素Mのそれぞれの塩化物を炭酸ガスを飽和させた水溶液に溶解せしめ、炭酸水素ナトリウム溶液を加えて共沈させて、乾燥させる方法、上記と同じニッケル、コバルト、及び元素Mを含む場合には、元素Mのそれぞれの塩化物を含む水溶液にアルカリを添加して共沈させて乾燥させる方法、ニッケル、コバルト及び、必要に応じて、元素Mを含むアンミン錯体混合水溶液を1～5気圧の圧力で100～150℃に加熱させ、乾燥する方法が採用される。

【0020】上記で、元素Mがリチウム含有複合酸化物に含まれる場合で、ニッケルとコバルトと元素Mを含む塩若しくは共沈物を使用しないときは、ニッケルとコバルトを含む塩若しくは共沈物と、元素Mの化合物を含む水溶液とを混合し、更にリチウム化合物を混合し、乾燥する方法が好ましく採用される。また、ニッケルとコバルトと元素Mを含む塩若しくは共沈物を使用するときでも、更に元素Mの化合物を含む水溶液と混合して元素Mを補充してもよい。ニッケル、コバルト及び必要に応じて含まれる元素Mを含む塩若しくは共沈物に対して混合されるリチウム化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウム等が好ましく使用される。

【0021】本発明で、ニッケル、コバルト及び必要に応じて元素Mを含む塩若しくは共沈物とリチウム化合物との混合物は、次いで焼成される。焼成は、上記それぞれの特定の温度範囲での前段焼成と、後段焼成とで行うことが必要である。前段と後段の焼成は、それぞれ2段以上の複数であってもよい。上記の前段と後段との2段焼成の代わりに、いずれかの1段焼成を行うと、得られたリチウム含有複合酸化物の正極活物質としての特性、具体的には、電池の初期容量、充放電サイクル耐久性、安全性、平均放電電圧等が低下する。2段焼成にあっても、前段焼成の温度が430℃未満、又は530℃を超えると、後段焼成の温度が700℃未満、又は850℃を超えた場合には、上記と同様に得られたリチウム含有複合酸化物の正極活物質としての特性、即ち、初期容量、充放電サイクル耐久性、安全性、平均放電電圧、急速充放電特性等が低下する。

【0022】また、本発明で、前段焼成は、上記焼成温度における保持時間が、0.3～3時間であるのが好ましく、特には0.5～2時間が適切である。また、前段焼成における降温速度(焼成温度から200℃まで炉の温度が降下する速度)は、200～600℃/時が好ましく、特には、300～500℃/時が適切である。前段焼成時間が0.3時間未満であるとニッケル、コバルトを主体とする粉末とリチウム化合物との反応が不十分であり、得られたリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池の初期容量が低下するので好ましくない。一方、焼成時間が3時間を超えると、電池の生産性が低下するので好ましくない。前段焼成では、その昇温速度がほとんど影響を及ぼさないのに対し

て、この降温速度が200℃/時未満であるとリチウム含有複合酸化物の結晶径が大きくなり好ましくない。一方、降温速度が600℃/時を超えると、大規模生産においては急速冷却設備を必要とするので設備費、ランニングコストが高くなるので好ましくない。更に、本発明で、後段焼成は、上記焼成温度での保持時間が1～4時間であるのが好ましく、特には、1～2.5時間が適切である。また、後段焼成における降温速度(焼成温度から200℃まで炉の温度が降下する速度)は、100～500℃/時が好ましく、特には、200～400℃/時が適切である。上記焼成時間が1時間未満であるとニッケル、コバルトを主体とする粉末とリチウム化合物とのリチウムを含む層状構造への転化反応が不十分であるので好ましくない。一方、上記焼成時間が4時間を超えた場合、結晶が成長する結果、得られたリチウム含有複合酸化物の正極活物質としての性能が低下し、またリチウム含有複合酸化物の生産性が低下するので好ましくない。後段焼成でも、その昇温速度がほとんど影響を及ぼさないのに対して、この降温速度が100℃/時未満であるとリチウム含有複合酸化物の結晶径が大きくなる。一方、降温速度が300℃/時以上を超えると、大規模生産においては急速冷却設備を必要とするので設備費、ランニングコストが高くなるので好ましくない。

【0023】上記の前段焼成及び後段焼成は、酸素含有ガス中で行なうことが好ましく、前段焼成での酸素濃度は、特に問題にされないが、大気中で行なうのが適切である。一方、後段焼成は、酸素濃度の高い酸素含有ガス中で行なうのが好ましい。後段焼成の酸素濃度は、1.9～1.00体積%が好ましく、特には2.5～5.0体積%が適切である。かかる後段焼成での酸素濃度が低いと得られたリチウム含有複合酸化物の正極活物質としての性能が低下するので好ましくない。

【0024】本発明の上記前段焼成及び後段焼成を工業規模で実施する手段として、ロータリーキルン、トンネル炉、ローラーハースキルン等が挙げられるが、ロータリーキルンはキルン内壁の摩耗によるその構成材料の製品への混入問題やキルン内壁の耐久性が乏しく、また急速焼成の場合には出口での粉塵処理問題があるので好ましくない。トンネル炉は工業規模で多量の粉体を処理する場合には温度分布を均一にし難い結果、得られたリチウム含有複合酸化物の正極活物質としての性能が劣るので好ましくない。

【0025】一方、ローラーハースキルンは、耐火物からなる鞘箱に焼成すべき粉末を充填し、連続的に鞘箱をトンネル状の炉に投入して回転ローラー上を鞘箱が移動することにより連続焼成する装置である。ローラーハースキルンは、急速な昇温あるいは急速な降温においても、鞘箱内の温度分布を均一にできるので得られたリチウム含有複合酸化物の正極活物質としての特性が特に優れ、かつ生産性が高いので好ましい。これは温度分布が

均一するために平均結晶子径を制御できるためである。前段焼成及び後段焼成は、いずれもローラーハースキルンで実施することが好適であるが、そのいずれか一方、好ましくは、後段焼成をローラーハースキルンで実施することが適切である。

【0026】本発明において、上記リチウム含有複合酸化物の正極活物質とする正極は、好ましくは、次のようにして製造される。即ち、上記リチウム含有複合酸化物の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛、ケッテンブラック等のカーボン系導電材と結合材を混合することにより正極合剤が形成される。

【0027】上記の正極合剤と、該正極合剤中の結合材の溶媒又は分散媒とからなるスラリーまたは混練物を、アルミニウム箔、ステンレス箔等の正極集電体に塗布及び／又は、担持せしめて正極板とする。結合材には、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂等が用いられる。セパレータには多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレンフィルム等が使用される。

【0028】本発明のリチウム含有複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池に使用される電解質溶液の溶媒としては炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは、環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート（以下、ECという）等が例示される。鎖状炭酸エステルとしてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート（以下、DECという）、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が例示される。

【0029】本発明では、上記炭酸エステルを単独で、又は2種以上を混合して使用できる。また、他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活物質の材料によつては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。また、これらの有機溶媒にフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（例えば、「カイナー」アトケム社商品名）、特開平10-294131号公報に開示されたフッ化ビニリデン-バーフルオロ（プロピルビニルエーテル）共重合体を添加し、後記する溶質を加えることによりゲルポリマー電解質としても良い。

【0030】本発明に使用する電解質溶液を構成する溶質としては、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等をアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用することが好ましい。上記の電解質溶液またはポリマー電解質は、リチウム塩からなる電解質を前記溶媒または溶媒含有ポリマーに0.2～2.0モル／リットルの濃度で添加するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、電解質溶液の電気伝導

度が低下する。特に好ましくは0.5～1.5モル／リットルが選定される。

【0031】本発明のリチウム二次電池における負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な材料である。これらの負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材、周期律表の14又は15族の金属を主体とした酸化物、炭化ケイ素化合物、炭化ホウ素化合物等の炭素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン等が挙げられる。炭素材料としては、有機物の熱分解物、人造黒鉛、天然黒鉛、土状黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛等を使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔等が用いられる。

【0032】本発明で使用される負極は、活物質が炭素材料等である場合は、有機溶媒と混練してスラリーとし、該スラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥、又はプレスして製造することが好ましい。リチウム電池の形状には特に制約はない。シート状（いわゆるフィルム状）、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形等が用途に応じて選択される。

【0033】

【実施例】以下に、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。なお、例6～例8は、本発明の比較例である。

【例1】ニッケルとコバルトのそれぞれのアンミン錯体を混合し、これを1～5気圧の圧力下で100～150°Cに加熱して得られたニッケルとコバルトを含む塩（Ni : Coの原子比0.8 : 0.2）と水酸化リチウム1水和物粉末とを混合し、ムライト-コーチェライト系耐火物からなる鞘箱（外寸で、長さ300mm×幅300mm×高さ80mm）に充填した。原料粉末が充填された上記の鞘箱を、ローラーハースキルン（全長15m、高さ1.8m、幅1.8m）に連続的に供給し、515°Cにて30分保持して前段焼成を行った。室温から515°Cまでの昇温速度は、100°C/時、515°Cから200°Cまでの降温時間は40分（降温速度470°C/時）であった。

【0034】前段焼成後、鞘箱より粉体を取り出し再混合後、再度、鞘箱に前段焼成後の粉体を充填した。上記と同じローラーハースキルンを用い、入口から出口までの温度分布設定と鞘箱の供給速度を変えて、鞘箱を連続的に供給し、酸素40体積%を含む酸素-窒素気流下で、770°Cにて1.5時間保持して後段焼成を行った。室温から770°Cまでの昇温速度は400°C/時、770°Cから200°Cまでの降温速度は350°C/時であった。

【0035】このようにして得られたLiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂粉末について、理学電機製RINT2100型X線回折装置を用い、CuK α でX線回折を測定した。

このX線回折の、 $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ における、(110)面に基づく回折ピークの半値幅は 0.148° であった。

【0036】上記 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末とアセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレン粉末とを $80/16/4$ の重量比で混合し、トルエンを添加しつつ混練、成形、乾燥し、厚さ $150\mu\text{m}$ の正極板を作製した。厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を正極集電体とし、セパレータには厚さ $25\mu\text{m}$ の多孔質ポリプロピレンを用い、厚さ $500\mu\text{m}$ の金属リチウム箔を負極に用い負極集電体に厚さ $20\mu\text{m}$ のニッケル箔を使用し、電解液には、ECとDECの $1:1$ の混合溶媒に LiPF_6 を1モルの濃度で含む溶解液を用いてステンレス製簡易密閉セル(電池)をアルゴングローブボックス内で組立た。

【0037】上記セルを、その正極面積 1cm^2 当たり、定電流 0.2mA で 4.3V まで充電し、次いで、定電流 0.2mA にて 2.5V まで放電して初期放電容量を求めるとともに充放電サイクル試験を20回行なった。 $2.5 \sim 4.3\text{V}$ における初期放電容量は 198mAh/g であり、初期放電平均電圧は 3.777V であり、20回充放電サイクル後の容量は 198mAh/g であった。また、同様にステンレス製簡易密閉セルを、その正極面積 1cm^2 当たり、定電流 0.2mA で 4.3V まで充電し、アルゴングローブボックス内で解体し充電後の正極体シートを取り出しその正極板を洗浄後、径 3mm に打ち抜き、ECと共にアルミニウムカプセルに密閉し、走査型示差熱量計にて $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温して発熱開始温度を測定した。その結果、発熱開始温度は 186°C であった。

【例2】ニッケルとコバルトのそれぞれのアンミン錯体を混合し、これを $1 \sim 5$ 気圧の圧力下で $100 \sim 150^\circ\text{C}$ に加熱させることで得られたニッケルとコバルトを含む塩と、硝酸アルミニウム水溶液とを混合した後乾燥し、 300°C にて5時間焼成することにより粉体を得た。該粉体と水酸化リチウム1水和物粉末を混合し、例1と同じローラーハースキルンに、原料粉末が充填された鞘箱を連続的に供給し、例1と同じ条件にて前段焼成と後段焼成を行った。得られた $\text{LiNi}_{0.76}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 粉末について、例1と同様にして、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用し、X線回折を測定した。このX線回折の、 $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ における、(110)面に基づく回折ピークの半値幅は 0.161° であった。

【0038】例1と同様にして、得られた $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 粉末についてX線回折チャートを測定した。このX線回折において、 $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面に基づく回折ピークの半値幅は 0.168° であった。

【0039】上記 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 粉末を用いて例1と同様にして電池性能を評価した。その結果、 $2.5 \sim 4.3\text{V}$ における初期放電容量は 188mAh/g であり、初期放電平均電圧は 3.770V であり、20回充放電サイクル後の容量は 185mAh/g であった。また、例1と同様にして、走査型示差熱量計

にて $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温して発熱開始温度を測定した。その結果、発熱開始温度は 192°C であった。

【例3】ニッケルとコバルトのそれぞれの塩化物を含む水溶液をアルカリで共沈させた共沈物を加熱して得たニッケルーコバルト共沈水酸化物と硝酸マンガン水溶液を混合した後乾燥し、 300°C にて5時間焼成することにより粉体を得た。

【0040】該粉体と水酸化リチウム1水和物粉末を混合し、例1と同じローラーハースキルンに、原料粉末が充填された鞘箱を連続的に供給し、例1と同じ条件にて前段焼成と後段焼成を行った。得られた $\text{LiNi}_{0.76}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 粉末について、例1と同様にして、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用し、X線回折を測定した。このX線回折の、 $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ における、(110)面に基づく回折ピークの半値幅は 0.161° であった。

【0041】上記 $\text{LiNi}_{0.76}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 粉末を用いて例1と同様にして電池性能を評価した。その結果、 $2.5 \sim 4.3\text{V}$ における初期放電容量は 183mAh/g であり、初期放電平均電圧は 3.767V であり、20回充放電サイクル後の容量は 183mAh/g であった。また、例1と同様にして、走査型示差熱量計にて $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温して発熱開始温度を測定した。その結果、発熱開始温度は 188°C であった。

【例4】ニッケルとコバルトのそれぞれの塩化物を含む水溶液をアルカリで共沈させた共沈物を加熱して得たニッケルーコバルト共沈水酸化物と硝酸チタン水溶液を混合した後乾燥し、 300°C にて5時間焼成することにより粉体を得た。

【0042】該粉体と水酸化リチウム1水和物粉末を混合し、例1と同じローラーハースキルンに、原料粉末が充填された鞘箱を連続的に供給し、例1と同じ条件にて前段焼成と後段焼成を行った。得られた $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.22}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$ 粉末について、例1と同様にして、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用し、X線回折を測定した。このX線回折の、 $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ における、(110)面に基づく回折ピークの半値幅は 0.162° であった。

【0043】上記 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.22}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$ 粉末を用いて例1と同様にして電池性能を評価した。その結果、 $2.5 \sim 4.3\text{V}$ における初期放電容量は 187mAh/g であり、初期放電平均電圧は 3.795V であり、20回充放電サイクル後の容量は 187mAh/g であった。また、例1と同様にして、走査型示差熱量計にて $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温して発熱開始温度を測定した。その結果、発熱開始温度は 195°C であった。また、硝酸チタンの替わりに硝酸マグネシウムあるいは硝酸クロムをもちいた $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.22}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 及び $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$ についても同様の回折ピークの半値幅が得られ、優れた電池特性が得られた。

【例5】例1と同じく、ニッケルとコバルトのそれぞれ

のアンミン錯体を混合し、これを1~5気圧の圧力下で100~150°Cに加熱させることにより得られた塩(Ni : Co原子比は、0.8 : 0.2)と水酸化リチウム1水和物粉末とを混合し、ムライトーコージェライト系耐火物からなる鞘箱に充填した。例1と同じローラーハースキルンに、原料粉末が充填された上記鞘箱を連続的に供給し、490°Cで1時間保持して前段焼成を行った。室温から490°Cへの昇温速度は100°C/時、490°Cから200°Cまでの降温速度400°C/時であった。

【0044】前段焼成後の鞘箱より粉体を取り出し再混合後、再度、鞘箱に前段焼成後の粉体を充填した。例1と同じローラーハースキルンを用い、入口から出口までの温度分布設定と鞘箱の供給速度を変えて、鞘箱を連続的に供給し、酸素40体積%の酸素-窒素気流下で、790°Cにて2時間保持して後段焼成を行った。室温から790°Cまでの昇温速度は200°C/時とし、790°Cから200°Cまでの降温速度は150°C/時とした。例1と同様にして、LiNi_{0.80}Co_{0.20}O₂粉末について、CuK α 線を使用したX線回折を測定した。このX線回折の、 $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ における、(110)面に基づく回折ピークの半値幅は0.142°であった。

【0045】上記LiNi_{0.80}Co_{0.20}O₂粉末を用いて電池性能を例1と同様にして評価した結果、2.5~4.3Vにおける初期放電容量は198mAh/gであり、初期放電平均電圧は3.760Vであり、20回充放電サイクル後の容量は197mAh/gであった。また、例1と同様に、走査型示差熱量計にて5°C/分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した。その結果、発熱開始温度は183°Cであった。

【例6】例1と同じく、ニッケルとコバルトのそれぞれのアンミン錯体を混合し、これを1~5気圧の圧力下で100~150°Cに加熱させることにより得られた塩(Ni : Coの原子比は、0.8 : 0.2)と水酸化リチウム1水和物粉末とを混合し、ムライトーコージェライト系耐火物からなる鞘箱に充填した。高さ2.8m、幅2.8m、奥行き2.8mの静止炉に、原料粉末が充填された上記鞘箱を積層し、515°Cで18時間保持して前段焼成を行った。室温から515°Cへの昇温速度は30°C/時、515°Cから200°Cまでの降温時間は5時間(降温速度63°C/時)であった。

【0046】前段焼成後の鞘箱より粉体を取り出し再混合後、再度、鞘箱に前段焼成後の粉体を充填した。上記と同じ静止炉を用い、鞘箱を積層し、酸素40体積%を含む酸素-窒素気流下で、770°Cにて35時間保持して後段焼成を行った。室温から770°Cまでの昇温速度は70°C/時とし、770°Cから200°Cまでの降温速度は60°C/時とした。

【0047】得られたLiNi_{0.80}Co_{0.20}O₂粉末について、例1と同様にして、CuK α 線を使用したX線

回折を測定した。このX線回折の、 $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ における、(110)面に基づく回折ピークの半値幅は0.125°であった。

【0048】上記LiNi_{0.80}Co_{0.20}O₂粉末を用いて電池性能を例1と同様にして評価した結果、2.5~4.3Vにおける初期放電容量は187mAh/gであり、初期放電平均電圧は3.730Vであり、20回充放電サイクル後の容量は182mAh/gであった。また、例1と同様に、走査型示差熱量計にて5°C/分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した。その結果、発熱開始温度は176°Cであった。

【例7】ニッケルとコバルトのそれぞれのおアンミン錯体を混合し、炭酸ガスで共沈させた共沈物を加熱して得たニッケルーコバルト水酸化物(Ni : Coの原子比は、0.8 : 0.2)と水酸化リチウム1水和物粉末とを混合し、ムライトーコージェライト系耐火物からなる鞘箱に充填した。例1と同じローラーハースキルンに、原料粉末が充填された上記鞘箱を連続的に供給し、515°Cで5時間保持して前段焼成を行った。室温から515°Cへの昇温速度は50°C/時、515°Cから200°Cまでの降温時間は5時間(降温速度63°C/時)であった。

【0049】前段焼成後の鞘箱より粉体を取り出し再混合後、再度、鞘箱に前段焼成後の粉体を充填した。

【0050】上記と同じローラーハースキルンを用い入口から出口までの温度分布設定と鞘箱の供給速度を変えて、前段焼成後の粉体を充填した鞘箱を連続的に供給し、酸素40体積%の酸素-窒素気流下で、770°Cにて8時間保持して後段焼成を行った。室温から770°Cまでの昇温速度は50°C/時、770°Cから200°Cまでの降温速度は63°C/時であった。

【0051】例1と同様にして、得られたLiNi_{0.80}Co_{0.20}O₂粉末について、CuK α 線を使用したX線回折を測定した。このX線回折の、 $2\theta = 64 \pm 1^\circ$ における、(110)面に基づく回折ピークの半値幅は0.118°であった。

【0052】上記LiNi_{0.80}Co_{0.20}O₂粉末を用いて電池性能を評価した結果、2.5~4.3Vにおける初期放電容量は182mAh/gであり、初期放電平均電圧は3.715Vであり、20回充放電サイクル後の容量は175mAh/gであった。また、例1と同様に、走査型示差熱量計にて5°C/分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した。その結果、発熱開始温度は179°Cであった。

【例8】ニッケルとコバルトのそれぞれのアンミン錯体を混合し、炭酸ガスで共沈させた共沈物を加熱して得たニッケルーコバルト水酸化物(Ni : Coの原子比は、0.8 : 0.2)と水酸化リチウム1水和物粉末とを混合し、ムライトーコージェライト系耐火物からなる鞘箱に充填した。例1と同じローラーハースキルンに、上記

鞘箱を連続的に供給し、515°Cで5時間保持して前段焼成を行った。室温から515°Cへの昇温速度は50°C/時、515°Cから200°Cまでの降温時間は5時間（降温速度63°C/時）であった。

【0053】前段焼成後の鞘箱より粉体を取り出し再混合後、再度、鞘箱に前段焼成後の粉体を充填した。前段焼成の合計時間は20時間であった。上記と同じローラーハースキルンを用い入口から出口までの温度分布設定と鞘箱の供給速度を変えて、前段焼成後の粉体を充填した鞘箱を連続的に供給し、酸素40体積%を含む酸素-窒素気流下で、750°Cにて1時間保持して後段焼成を行った。室温から750°Cまでの昇温速度は50°C/時とし、750°Cから200°Cまでの降温速度は63°C/時とした。

【0054】例1と同様にして、得られたLiNi_{0.80}Co_{0.20}O₂粉末について、CuK α 線を使用したX線回折スペクトルを測定した。このX線回折の、 $2\theta = 6^*$

*5±1°における、(110)面に基づく回折ピークの半値幅は0.215°であった。

【0055】上記LiNi_{0.80}Co_{0.20}O₂粉末を用いて電池性能を評価した結果、2.5~4.3Vにおける初期放電容量は178mAh/gであり、初期放電平均電圧は3.765Vであり、20回充放電サイクル後の容量は177mAh/gであった。また、例1と同様に、走査型示差熱量計にて5°C/分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した。その結果、発熱開始温度は179°Cであった。

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、高い初期電池容量、高い放電平均電圧、優れた充放電サイクル耐久性および高い安全性をいずれも満足するリチウム二次電池の正極活性物質として使用されるリチウム含有複合酸化物、及び低成本で、効率的なその製造方法が提供される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AB05 AC06 AD06
AE05
5H003 AA01 AA04 AA10 BA01 BA03
BB05 BC06 BD00 BD01 BD03
5H014 AA02 BB01 BB06 BB17 EE10
HH00 HH01 HH06 HH08